



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 221 752 A1

4(51) C 10 G 35/085

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 10 G / 258 784 5

(22) 22.03.84

(44) 02.05.85

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, 4220 Leuna 3, DD

(72) Mayr, Hansjörg, Dipl.-Chem.; Neubauer, Hans-Dieter, Dr. Dipl.-Chem.; Onderka, Erika, Dipl.-Ing.; Pfeiffer, Fritz, Dr. Dipl.-Chem.; Becker, Karl, Dr. Dipl.-Chem.; Bätz, Robert, Dr. Dipl.-Chem.; Herhold, Elke, Dipl.-Chem.; Nette, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Schille, Walter, Dr. Dipl.-Chem.; Birke, Peter, Dr. Dipl.-Chem.; Prag, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Wilde, Michael, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung hochoktaniger Vergaserkraftstoffkomponenten

(57) Das Ziel ist ein Herstellungsverfahren für hochoktanige Kraftstoffe, bei dem durch eine hydrokatalytische Umwandlung von Benzinkohlenwasserstoffen im Druckbereich größer 2,0 MPa die Ausbeute an hochoktanigen Kraftstoffkomponenten verbessert wird. Die Aufgabe ein solches Verfahren unter Einsatz eines Katalysatorsystems zu entwickeln, welches bei vergleichbaren Reformatqualitäten zu höheren Flüssigaussbeuten und verlängerten Betriebszyklen führt, wird gelöst, indem die Umsetzung der Kohlenwasserstoffe an Katalysatoren erfolgt, die ein Porenvolumen für den Radienbereich kleiner 10 nm von mindestens 0,35 cm³/g aufweisen, deren Reduktion bei H₂O-Gehalten im Wasserstoff von 800 bis 250 ppm, vorzugsweise 400 bis 250 ppm, begonnen, bei 250 bis mindestens 100 ppm fortgesetzt und beendet wird, wenn durchschnittliche Platinkristallitgrößen von 1,5 bis 3,0 nm bei einem Reduktionsgrad des Rheniums von mindestens 68 % erreicht worden sind und, daß vom Zeitpunkt der Einspritzung des Rohstoffs an weniger als 50, mindestens aber 10 ppm Wasser im Kreislaufgas enthalten sind. Die Erfindung kann bei der Herstellung hochoktaniger Vergaserkraftstoffkomponenten sowie bei der Gewinnung aromatenreicher Benzine im katalytischen Reformingprozeß angewandt werden.

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Merseburg,

LP 8426

BEST AVAILABLE COPY

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung hochoktaniger Vergaserkraftstoffkomponenten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochoktanigen Vergaserkraftstoffkomponenten durch hydrokatalytische Umwandlung von Benzinkohlenwasserstoffen bei erhöhten Temperaturen im Druckbereich größer gleich 2,0 MPa durch Anwendung platin- und rheniumhaltiger Katalysatoren.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Verfahren zur Herstellung hochoktaniger Kraftstoffkomponenten durch heterogenkatalytische Umwandlung von Kohlenwasserstoffgemischen sind bekannt und haben sich großtechnisch bewährt (Oil and Gas. Journal Dez. 1971, 43-60). Im katalytischen Reformingprozeß werden bei Temperaturen zwischen 740 und 820 K und Drücken zwischen 1,0 und 4,0 MPa hydroraffinierte Kohlen-

wasserstofffraktionen des Benzinsiedebereiches an bifunktionalen Katalysatoren umgesetzt, die als Basiskomponenten Aluminiumoxid, Platin und Halogen enthalten.

Durch die Spezifik der verwendeten Katalysatoren- Hydrier-/Dehydrierfunktion und acide Funktion - werden insbesondere Aromatenbildungsreaktionen katalysiert, die den Hauptbeitrag für den Oktanzahlzuwachs der Kraftstoffkomponenten leisten.

Reformierprozesse bei niedrigen Drücken sind durch die günstigeren thermodynamischen Bedingungen vorteilhaft für derartige Aromatenbildungsreaktionen (Oil and Gas Journal Aug. 1972, 50 - 53). Bedingt durch die in wesentlich geringerem Umfang ablaufenden Spaltreaktionen werden bei solchen Prozessen die Siedebereiche der verarbeiteten Rohstoffe nicht wesentlich verändert. Bei der Verarbeitung von Benzinkohlenwasserstoffgemischen höherer Siedebereiche können sich solche Eigenschaften gegebenenfalls unvorteilhaft auf die Bereitstellung siedegerechter Kraftstoffe auswirken.

Die Anwendung von Katalysatortypen, die spaltaktive Komponenten, wie kristalline oder röntgenamorphe Aluminosilikate, enthalten und damit das mittlere Molekulargewicht des zu verarbeitenden Benzins erheblich beeinflussen können (DE-OS 2 236 436), haben sich technisch bei der Reformierung nicht durchsetzen können. Als vorteilhafte, aber zusätzliche Maßnahme wird eine Steuerung mittels basischer Stickstoffverbindungen vorgeschlagen (DD-PS 214 159).

Zur Herstellung von Kraftstoffkomponenten werden vielfach Reformierkatalysatoren auf Basis von gamma-Aluminiumoxid verwendet. Für bestimmte Anwendungsfälle insbesondere für Reformierverfahren, welche oberhalb 2,0 MPa arbeiten, werden jedoch die vorteilhaften Eigenschaften des eta-Aluminiumoxides als Katalysatorkomponente genutzt, und Verarbeitungsprozesse mit entsprechenden Katalysatoren haben sich als zweckmäßig erwiesen (DE-OS 2 013 511, DD-PS 138 460, DD-PS 135 970).

BEST AVAILABLE COPY

Nachteilig an den bisher bekannt gewordenen Verfahren unter Anwendung von Katalysatoren auf Basis von η -Aluminiumoxid bzw. η -aluminiumoxidreicher Mischungen mit γ - Al_2O_3 ist die Tatsache, daß die vorteilhaften Eigenschaften des durch thermische Zersetzung der Aluminiumtrihydroxide zugänglichen η -Aluminiumoxids nur unzureichend genutzt werden konnten, da diese Ausgangsmaterialien in relativ schlecht kristallisiertem Zustand für die Katalysatorherstellung verfügbar waren. Dies geht aus DD-PS 138 460 hervor, in der eine Sekundärstruktur für ein verformtes η / γ -Aluminiumgemisch, bestehend aus 70 % η - und 30 % γ -Aluminiumoxid, mit einem Porenvolumen: $0,56 \text{ cm}^3/\text{g}$

Porenvolumen kleiner 50 nm: $0,44 \text{ cm}^3/\text{g}$

Porenvolumen größer 50 nm: $0,12 \text{ cm}^3/\text{g}$,

bei einer Oberfläche von $200 \text{ m}^2/\text{g}$ angegeben wird. Aus diesen Angaben geht hervor, daß ein großer Teil des kleiner 50 nm liegenden Porenvolumens dem Mesoporenbereich, also 10 bis 50 nm angehört, demzufolge ein relativ schlecht kristallisiertes η -Aluminiumoxid vorgelegen haben muß. Die Tatsache, daß ein erheblicher Teil des Porenvolumens kleiner 50 nm nicht im Mikroporenbereich (kleiner 10 nm) liegt, bedeutet, daß bei verbessertem Kristallisationsgrad der Aluminiumtrihydroxide mehr Mikroporen gebildet werden und damit die am meisten die Oktanzahl des Kohlenwasserstoffgemisches steigernde Reaktion, die kinetisch kontrollierte Dehydroxylierung der Paraffine, verstärkt ablaufen kann.

Es sind weiterhin Verfahren bekannt, durch deren Anwendung der Reformierkatalysator als Frischkatalysator in situ aktiviert bzw. als verkokter Katalysator reaktiviert wird. Alle diese Verfahren werden zur günstigen Beeinflussung der Oberflächengeometrie der Metallanordnungen und gegebenenfalls Aciditätserhöhung des Katalysatorträgers eingesetzt.

In der DE-OS 2 222 5550 wird die stufenweise Calcination des Katalysators, die nachfolgende Einführung von Halogen in feuchter Atmosphäre und die abschließende Reduktion bei 700 bis 922 K und weniger als 20 vppm Wasser im Wasserstoff beschrieben.

Auch in der DD-PS 124 255 wird ein Vorgehen beschrieben, nach dem der Katalysator in oxidierender Atmosphäre bei 723 bis 823K mit Chlorwasserstoff und Wasserdampf behandelt und anschließend bei Temperaturen bis 873 K mit trockenem strömenden Wasserstoff reduziert wird.

Mit den hier beschriebenen Verfahren wird ohne Zweifel eine sehr hohe Verteilung des Platins, also eine sehr aktive Oberflächengeometrie, sowie jede gewünschte Aciditätseinstellung erreicht.

Nachteilig ist jedoch, daß diese außerordentlich aktiven Metallanordnungen die hydrogenolytische Spaltung paraffinischer und naphthenischer Kohlenwasserstoffe ebenfalls katalysieren und damit zu Flüssigproduktverlusten, hohem Kreislaufgasdichten, verstärkten Ablagerungen von Koks und damit zu einer Verkürzung der Betriebszyklen der Reformer führen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung hochoktaniger Vergaserkraftstoffkomponenten, bei dem durch eine hydrokatalytische Umwandlung von Benzinkohlenwasserstoffen im Druckbereich größer gleich 2,0 MPa die Ausbeute an hochoktanigen Kraftstoffkomponenten bei gleichzeitiger Verlängerung der Betriebszyklen verbessert wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die zu lösende Aufgabe besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung hochoktaniger Vergaserkraftstoffkomponenten unter Einsatz eines Katalysatorsystems zu entwickeln, welches bei zumindest vergleichbaren Reformatqualitäten zu höheren Flüssigproduktausbeuten und verlängerten Betriebszyklen führt.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung hochoktaniger Vergaserkraftstoffkomponenten durch hydrokatalytische Umwandlung von Benzin-kohlenwasserstoffen bei erhöhten Temperaturen im Druckbereich größer gleich 2,0 MPa an fest angeordneten, sich in mehreren hintereinander geschalteten Reaktions-

zonen befindlichen Katalysatoren gelöst, indem erfindungsgemäß die Umsetzung der Kohlenwasserstoffe an Katalysatoren erfolgt, die ein Porenvolumen für den Radienbereich kleiner 10 nm von mindestens $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$ aufweisen, deren Reduktion bei H_2O -Gehalten im Wasserstoff von 800 bis 250 ppm, vorzugsweise 400 bis 250 ppm, begonnen, bei 250 bis mindestens 100 ppm fortgesetzt und beendet wird, wenn durchschnittliche Platinkristallitgrößen von 1,5 bis 3,0 nm bei einem Reduktionsgrad des Rheniums von mindestens 68 % erreicht worden sind und daß vom Zeitpunkt der Einspritzung des Rohstoffs an weniger als 50, mindestens aber 10 ppm Wasser im Kreislaufgas enthalten sind.

Es ist günstig, wenn vor der Beschickung mit Rohstoff des Benzinsiedebereiches eine Zugabe von 0,01 bis 0,07 Masse-% Schwefelwasserstoff oder schwefelwasserstoffbildender Substanzen erfolgt, wobei die Temperatur der Reaktionszonen 620 bis 770 K betragen.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die wesentliche Einschränkung der Hydrogenolyseaktivität des Katalysators, welche zu einem Verlust an dehydrier- und dehydroisomerisierbaren Cycloalkanen sowie dehydrocyclisierbaren Paraffinen führt und insbesondere Methanbildung und damit eine Erhöhung der Kreislaufgasdichte bewirkt.

Dabei ist es besonders günstig bereits in der ersten Phase der Reduktion mit zugeschaltetem Kreislaufgastrockner zu arbeiten, um gebildetes Reduktionswasser zu entfernen und Feuchtwerte von 250 bis 400 ppm im Kreislaufgas einzuhalten. Eine weitere Erniedrigung des H_2O -Gehaltes im Reduktionsgas der ersten Phase bewirkt die Bildung sehr kleiner Platin- und Rheniumkristallite und erhöht damit die Hydrogenolyseaktivität. Erst wenn etwa 50 % des Platin in reduziertem Zustand vorliegen, was je nach Wasserstoffangebot in 10 bis 200 min der Fall sein wird, sollte der Feuchtwert von 250 ppm unterschritten werden.

Da in den meisten Fällen in großtechnischen Anlagen keine Möglichkeiten zur Katalysatorentnahme während des Betriebes bestehen und darüberhinaus die analytische Bestimmung des Reduktions-

grades und der Kristallitgrößen weit über den Zeitumfang des Handlungsfreiraumes hinausgehen, sind diese Untersuchungen an Ausbauprüben vor Wiederinbetriebnahme des Reformers vorzunehmen.

Die zweite Phase der Katalysatorreduktion wird beendet, wenn die durchschnittliche Platinkristallitgröße im Bereich von 1,5 bis 3,0 nm liegt und das Rhenium zu mindestens 68 % reduziert vorliegt. Derartig reduzierte Platin/Rhenium-Trägerkatalysatoren verfügen über eine gebremste Hydrogenolyseaktivität und ein hohes Dehydrocyclisierungsvermögen. Eine weitere Verringerung der durchschnittlichen Platinkristallitgröße durch Reduktion bei Wasserwerten unterhalb 100 ppm verschlechtert zwar die Dehydrocyclisierungsaktivität nicht, läßt aber die Hydrogenolyseaktivität stark ansteigen.

Bei Betrieb des Reformers sind Wassergehalte im Kreislaufgas von höchstens 50 mindestens aber 10 ppm erforderlich, da höhere Wassergehalte zu einem schnelleren Austrag von Aciditätsverstärkern führen und bei niedrigeren Wassergehalten eine Erhöhung der Hydrogenolyseaktivität festgestellt wird.

Die Zugabe von 0,01 bis 0,07 Masse-% Schwefelwasserstoff oder schwefelwasserstoffbildender Substanzen kann dann besonders vorteilhaft erfolgen, wenn sich die durchschnittlichen Platinkristallitgrößen der unteren Grenze des angegebenen Bereichs nähern.

Eine günstige Porenverteilung der aktiven Katalysatoroberfläche kann erhalten werden, wenn das Aluminiumhydroxid Bayerit durch kontinuierliche Umsetzung von Aluminiumsalzlösungen mit basischen Lösungen hergestellt wird.

Der phasenreine und gut kristallisierte Bayerit wird mit 10 bis 20 Masse-% Böhmit und bzw. oder Pseudoböhmit mechanisch unter Zusatz von Wasser mit gegebenenfalls geringen Mengen Salpetersäure und Ammoniak gemischt und zu Formlingen verfestigt. Nach einer thermischen Behandlung dieser Formlinge bei Temperaturen größer 670 K werden durch einen Imprägnierungsschritt die erforderlichen Mengen an Aktivkomponenten aufgebracht. Der Katalysator wird dann ca. 5 Stunden bei 820 K getrocknet.

Wesentlich für das erfindungsgemäße Verfahren ist, daß ein Katalysator zum Einsatz kommt, der ein sehr großes Mikroporenvolumen für den Porenradienbereich kleiner 10 nm von 0,35 bis 0,37 cm³/g, zu Lasten des Mesoporenvolumens und unter Beibehaltung des Porenvolumens für den Radienbereich größer 50 nm, besitzt. Es wurde nachgewiesen, daß ein unter Verwendung dieses Trägermaterials hergestellter Pt/Re-Katalysator eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit bei der Dehydrocyclisierung von n-Nonan zeigt als der gemäß DD-PS 135 971 hergestellte Vergleichskatalysator.

Es wird angenommen, daß eine solche Porenverteilung (Mikroporen) in Verbindung mit der erfindungsgemäßen Reduktions- und Anfahrbedingungen zu einer schnelleren und stabileren Verteilung der Metallkomponenten führt.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 (Katalysator für das erfindungsgemäße Verfahren)

80 kg gut kristallisierter Bayerit mit einer Oberflächengröße von 18 m²/g und einem Na₂O-Gehalt von 0,005 Masse-%, in dem röntgenographisch keine Verunreinigung durch andere Aluminiumaquoxide nachweisbar ist, werden mit 20 kg Böhmit und Wasser zu einer plastischen Masse mit einem Wassergehalt von 43,5 Masse-% verarbeitet und zu Formlingen mit 2 mm Durchmesser verpreßt. Nach dem Trocknen und Kalzinieren bei 870 K werden die Formlinge mit 0,4 Masse-% Platin, 0,25 Masse-% Rhenium und 1,0 Masse-% Chlor getränkt und nach dem Trocknen 5 Stunden bei 820 K an Luft gegläht. Der Katalysator weist folgende Charakteristik auf:

Schüttgewicht	0,63 kg/l
Porenvolumen	0,56 cm ³ /g
Porenvolumen für den Radienbereich kleiner 10 nm	0,37 cm ³ /g
Radienbereich 10 bis 50 nm	0,06 cm ³ /g
Radienbereich größer 50 nm	0,13 cm ³ /g

Der eingesetzte Bayerit wird durch kontinuierliche Umsetzung von Aluminiumnitratlösung (105 g Al₂O₃/l) mit Ammoniakwasser/ ca. 25 %ig) hergestellt. Durch kontinuierliche Filtration

wird im Reaktionsgefäß eine mittlere Verweilzeit von 300 min. eingehalten. Der Filterkuchen wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und gemahlen.

Beispiel 2 (Vergleichskatalysator, Katalysator B)

Gemäß der DD-PS 135 971 wird Aluminiumnitratlösung mit Ammoniakwasser bei einer Temperatur von 298 K und einem pH-Wert von 9,5 zu Bayerit verfällt, wobei im Fällmedium ein Salzgehalt von 26 bis 30 g/l durch Wasserzufuhr aufrechterhalten wird. Das Fällprodukt wird unmittelbar nach der Fällung filtriert, gewaschen, getrocknet und gemahlen. Der relativ schlecht kristallisierte Bayerit wird unter Zusatz von Böhmit zu Strangformlingen verpreßt, die nach dem Kalzinieren mit 0,1 Masse-% Platin, 0,25 Masse-% Rhenium und 1,0 Masse-% Chlor, jeweils bezogen auf die Katalysatormasse, imprägniert werden. Katalysator B besitzt ein Schüttgewicht von 0,72 kg/l.

Beispiel 3

Der erfindungsgemäß hergestellte Katalysator A wird bei der Reformierung eines hydorraffinierten Schwerbenzins mit dem gleichen Metall- und Halogengehalte besitzenden, dem Stand der Technik gemäß DD-PS 135 971 entsprechendem Katalysator B, verglichen.

Dabei erfolgte die Aktivierung des Katalysators A erfindungsgemäß, indem in der ersten Phase der Reduktion bei 773 K ein Wassergehalt im Kreislaufgas von 345 auf 250 ppm abfallend und in der zweiten Phase ein Wassergehalt von 250 auf 145 ppm abfallend eingestellt wurde. Dabei wurden durchschnittliche Platin-kristallitgrößen von 2,1 nm und ein Reduktionsgrad des Rheniums von 71 % erhalten. Von Beginn der Rohstoffbeschickung bis zu ihrer Beendigung wurde ein Wasserwert im Kreislaufgas von 32 bis 15 ppm eingehalten.

Der Katalysator B wurde trocken reduziert, d.h., daß die Wasserwerte von 92 ppm zu Reduktionsbeginn bis auf 22 ppm zum Reduktionsende abgesenkt wurden. Die Reformierung des Kohlenwasserstoffgemisches erfolgte ebenfalls bei einem Wassergehalt

REST AVAILABLE COPY

im Kreislaufgas von 35 bis 15 ppm.

Testbedingungen:

Druck 2,5 MPa
Belastung 2,0 v/vh
H₂/Kwst. 6 mol/mol
Katalysatormenge 130 cm³

Charakteristik der Benzinfraktion:

Siedebereich 388 bis 463 K
A/N/P 15/25/60

Folgende Ergebnisse wurden ermittelt:

	Katalysator A (erfindungs- gemäß)		Katalysator B (gem. Stand d. Technik)	
Vergleichstemperatur, K	773	783	773	783
ROZ nach 24 Betriebsstunden	97,8	100,2	98,0	100,0
" " 240 "		99,0		97,5
" " 720 "		97,1		94,0
Aromaten, Volumen-%, nach 240 Betriebsstunden		71,5		68,5
Flüssigausbeute, Volumen-%, nach 240 Betriebsstunden		81,5		82,5
Methan im Kreislaufgas, Volu- men-% nach 24 Betriebsstunden		8,5		13,0
Kohlenstoffgehalt des Kataly- sators Masse-% nach 720 Be- triebsstunden		9,2		15,1

Das verbesserte Aktivitäts-Zeit-Verhalten des Katalysators bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommt bei der hohen Reformierschärfe (Anfangsoctanzahl 100) besonders zum Ausdruck.

Neben einer deutlichen Erhöhung der Flüssigproduktausbeute wird im Langzeittest auch eine wesentlich stabilere ROZ erzeugt. Die Kreislaufgasdichte und der niedrigere Methanwert zeigen ebenfalls die Überlegenheit des erfindungsgemäßen Vorgehens.

BEST AVAILABLE COPY

Beispiel 4

Zur Nachweisführung der besonderen Eignung eines Katalysators mit einem großen Mikroporenvolumen zu Lasten des Mesoporenanteils im erfindungsgemäßen Verfahren wurden die Katalysatoren A (erfindungsgemäß entsprechend Beispiel 1) und B (als Stand der Technik gemäß DD-PS 135 971) beim Umsatz von n-Nonan verglichen.

Dabei wurde der Katalysator B einmal gemäß Stand der Technik bei sehr niedrigen Wassergehalten reduziert (B/1) und im zweiten Fall zur besseren Vergleichbarkeit mit dem Katalysator A ebenfalls erfindungsgemäß aktiviert (B/2).

Testbedingungen:

Druck	4,0 MPa
Belastung	5/10 v/vh
Wasserstoff/Kohlenwasserstoff	6 mol/mol
Temperatur	
Katalysatormenge	100 ml
Wasser im Kreislaufgas	12 bis 35 ppm

In der Tabelle sind die Flüssigausbeuten, Umsätze und Reaktionsgeschwindigkeiten für Dehydrocyclisierung (DHC), Isomerisierung (Is) und Spaltung (C) enthalten.

BEST AVAILABLE COPY

Katalysatoren und Bedingungen	A		B/1		B/2	
	Belastung, v/vh		Belastung v/vh		Belastung v/vh	
	10	5	10	5	10	5
Flüssigausbeute in Masse-%	85,4	79	83	75	86	78,5
Umsatz nC_9 in Masse-%	78	86,5	80,5	88	78	86
$r_{DHC}, \text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ $\times 10^{-3}$	6,34	3,78	5,80	3,03	5,74	3,05
$r_{IS}, \text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ $\times 10^{-3}$	21,6	8,65	17,5	6,01	21,1	7,92
$r_C, \text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ $\times 10^{-3}$	33,9	21,7	40,5	25,8	35,0	23,1

Beim Vergleich des Katalysators A mit erfindungsgemäßer Porenverteilung und Aktivierung und dem Katalysator B/2 mit erfindungsgemäßer Aktivierung und einer dem Stand der Technik entsprechenden Porenverteilung wird eine deutlich höhere Reaktionsgeschwindigkeit für die Dehydrocyclisierung aus Katalysator A erhalten.

Für den trocknen reduzierten Katalysator B/1 wurden im Vergleich die höchsten Reaktionsgeschwindigkeiten für Cracking errechnet, was die Vorteile der erfindungsgemäßen Aktivierung nochmals verdeutlicht.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung hochoktaniger Vergaserkraftstoffkomponenten durch hydrokatalytische Umwandlung von Benzin-kohlenwasserstoffen bei erhöhten Temperaturen im Druckbereich größer gleich 2,0 MPa an fest angeordneten, sich in mehreren hintereinander geschalteten Reaktionszonen befindlichen Katalysatoren, die Platin und Rhenium im Bereich von 0,1 bis 1,0 Masse-% sowie Chlor und bzw. oder Fluor in Mengen von 0,05 bis 3 Masse-% auf porösem Aluminiumoxid, bestehend aus einem zu Formlingen verfestigtem mechanischen Gemisch ~~die~~ von zu mindestens 80 % Aluminiumhydroxid des Bayerittyps mit 10 bis 20 % Böhmit bzw. Pseudoböhmit, enthalten, ein Gesamtporenvolumen von mindestens $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ bei einem Porenvolumenanteil für den Radienbereich größer 50 nm von mindestens $0,08 \text{ cm}^3/\text{g}$ besitzen, vor der Rohstoffbeschickung bei Temperaturen von höchstens 823 K und Sauerstoffpartialdrücken von 0,01 bis 1,0 MPa und anschließend in reduzierender Atmosphäre bei 573 bis 853 K behandelt werden, gekennzeichnet dadurch, daß die Umsetzung der Kohlenwasserstoffe an Katalysatoren erfolgt, die ein Porenvolumen für den Radienbereich kleiner 10 nm von mindestens $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$ aufweisen, deren Reduktion bei H_2O -Gehalten im Wasserstoff von 800 bis 250 ppm, vorzugsweise 400 bis 250 ppm, begonnen, bei 250 bis mindestens 100 ppm fortgesetzt und beendet wird, wenn durchschnittliche Platinkristallitgrößen von 1,5 bis 3,0 nm bei einem Reduktionsgrad des Rheniums von mindestens 68 % erreicht worden sind und, daß vom Zeitpunkt der Einspritzung des Rohstoffs an weniger als 50, mindestens aber 10 ppm Wasser im Kreislaufgas enthalten sind.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß vor der Beschickung mit Rohstoff des Benzinsiedebereichs eine Zugabe von 0,01 bis 0,07 Masse-% Schwefelwasserstoff oder schwefelwasserstoffbildender Substanzen erfolgt, wobei die Temperaturen der Reaktionszonen 620 bis 770 K betragen.